

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

MARTIN ANGEBRANDT
PRIMARY EXAMINER
GROUP 110

WEST



Generate Collection

Print

L23: Entry 32 of 65

File: JPAB

Aug 30, 1991

PUB-NO: JP403199218A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03199218 A

TITLE: CURABLE COMPOSITION AND PLASTIC LENS COMPRISING CURED PRODUCT OF SAME COMPOSITION

PUBN-DATE: August 30, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MINORIKAWA, NAOKI

MARUYAMA, SATOSHI

UCHIDA, HIROSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SHOWA DENKO KK

APPL-NO: JP01340339

APPL-DATE: December 27, 1989

US-CL-CURRENT: 526/314

INT-CL (IPC): C08F 299/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title readily moldable composition suitable as plastic lens, having high refractive index, excellent heat resistance, impact resistance, etc., by blending a specific diallyl phthalate-based oligomer with vinyl-based monomer and radical polymerization initiator.

CONSTITUTION: (A) ≥10wt.% diallyl phthalate-based oligomer shown by the formula (R is 2-20C hydrocarbon; Ar is phenylene; n is 1-100) and having 20-100 degree of unsaturation is blended with (B) a vinyl-based monomer such as methyl acrylate copolymerizable with the component A and (C) preferably 0.001-20mol% radical polymerization initiator such as 2,2'-azobisisobutyronitrile to give the objective composition.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平3-199218

⑤ Int. Cl.³
C 08 F 299/00識別記号 庁内整理番号
MRM 6917-4J

⑬ 公開 平成3年(1991)8月30日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑭ 発明の名称 硬化性組成物およびその硬化物からなるプラスチックレンズ

⑯ 特 願 平1-340339

⑰ 出 願 平1(1989)12月27日

⑱ 発 明 者 御 法 川 直 樹 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

⑲ 発 明 者 丸 山 敏 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

⑳ 発 明 者 内 田 博 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所内

㉑ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

㉒ 代 理 人 弁理士 菊地 精一

明 細 書

1. 発明の名称

硬化性組成物およびその硬化物からなるプラスチックレンズ

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(I)の構造を持ち、



--- (I)

(式中、Rは炭素数が2~20からなる2価の炭化水素残基、Arは1, 2-, 1, 3-または1, 4-フェニレン基、nは1~100の数を表わす。但し、Arが1, 4-フェニレン基のみである場合を除く。)

かつ、ウイス(Wijs)法で測定したヨウ素価で表わした不飽和度が20~100であるジアリルフタレート系オリゴマーが少なくとも10重量%、該オリゴマーと共重合可能なビニル系モノマーおよびラジカル重合開始剤からなることを特徴とする硬化性組成物。

(2) 請求項(1)における一般式(I)の構造

を持つジアリルフタレート系オリゴマーにおいて、Rで表わされる炭素数2~20からなる2価の炭化水素残基の一部または全部が炭素数3以上で、かつ水酸基3個以上のポリオール残基で置換されているオリゴマーである請求項(1)記載の硬化性組成物。

(3) 請求項(1)または請求項(2)記載の硬化性組成物の硬化物からなることを特徴とするプラスチックレンズ。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、比較的屈折率が高く、耐熱性、耐衝撃性に優れた硬化物を与える、成形が容易な硬化性組成物および該硬化性組成物の硬化物からなるプラスチックレンズに関する。

[従来の技術]

光学材料用樹脂、例えば視力矯正レンズ用の樹脂としては、1942年にPPG社(米)が開発したポリジエチレングリコールビスアリルカーボネート(CR-39)が表面研磨性、易成形性、

染色性、その他諸物性のバランス性の観点から主流樹脂として用いられてきている。

しかし、CR-39は屈折率が1.498と低く、強い矯正を必要とするときはレンズの厚みを薄く出来ない欠点を有している。

この欠点を解決すべく種々の高屈折率樹脂用樹脂が提案され、一部実用化してきている。特に、特開昭57-54901号公報の公開以後高屈折率樹脂の特許出願が急増し、化学関連素材メーカーを中心に活発な研究開発が行なわれていることを示している。

例えば、特開昭61-73101号公報のテトラプロモフェニルメタクリレート/ジビニルベンゼン系の例、特開昭62-73201号公報のハロゲン化ビスフェノールSジメタクリレート系の例、特開昭57-54901号公報のテトラプロモビスフェノールAジメタクリレート/スチレン系の例、特開昭60-103302号公報のテトラプロモビスフェノールAジアリルカーボネート系の例等が提案されているが、これらの系の樹脂

においては含有ハロゲンによる耐候性の低下、比重の増大といった問題点を有し、またビニル基とメタクリロイル基の共存する系においては共重合性の制御が難しく重合ムラや白化の発生が見られる場合があり、一般に配合の自由度が低いという欠点を有する。

また、特開昭61-34007号公報のベンジルフマレート/イソフタル酸ジアリルの例では、非ハロゲン系による中～高屈折率レンズの提案が成されているが、耐熱性と耐衝撃性のバランスの点でCR-39よりも劣っている。

更に、特開昭60-199016号公報、特開昭60-217229号公報のチオウレタンを用いる系の例では、耐衝撃性は改善されるものの、耐熱性が低く、反応制御及び脱型が非常に困難であることならびに硬化物の面精度が低いという欠点を有している。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、上記従来の光学材料用樹脂の欠点を克服し、比較的高い屈折率を有し、かつ耐衝撃

性、耐熱性、低比重等の諸物性に優れ、製造上のトラブルが少なく、極めて容易に硬化物を成形することが出来る硬化性組成物および該硬化性組成物の硬化物からなるプラスチックレンズを提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明によって、上記目的を達成し得る新規な硬化性組成物および該硬化性組成物の硬化物からなるプラスチックレンズが提供される。すなわち、本発明は一般式(1)の構造を持ち、



— (1) —

(式中、Rは炭素数が2～20からなる2価の炭化水素残基、Arは1, 2-, 1, 3-または1, 4-フェニレン基、nは1～100の数を表わす。但し、Arが1, 4-フェニレン基のみである場合を除く。)

かつ、ウイス(Wijs)法で測定したヨウ素価で表わした不飽和度が20～100であるジアリルフタレート系オリゴマーが少なくとも10重量

%、該オリゴマーと共重合可能なビニル系モノマーおよびラジカル重合開始剤からなることを特徴とする硬化性組成物である。また、本発明は前記一般式(1)のジアリルフタレート系オリゴマーのRで表わされる炭素数2～20からなる2価の炭化水素残基の一部または全部が炭素数3以上で、かつ水酸基3個以上のポリオール残基により置換されているオリゴマーである硬化性組成物であり、更に該硬化性組成物の硬化物からなるプラスチックレンズである。

この一般式(1)で表わされるオリゴマーはいくつかの合成法が考えられるが、例えばジアリルフタレート類とジオールとをエステル交換触媒の存在下にアリールアルコールを留去しながら反応させる方法、あるいはジメチルフタレート類又はジエチルフタレート類とジオールおよびアリールアルコールとをエステル交換触媒の存在下にメタノール又はエタノールを留去させながら反応させる方法などがある。

更に一般式(1)で表わされるRの一部または

全部を3価以上のポリオールとする場合には、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレートおよびジアリルテレフタレートの単独又は混合物に対応するポリオールをジオールと混合もしくは単独で加えるか、あるいは一般式(1)のオリゴマーと対応するポリオールをエステル交換触媒の存在下に加熱することにより得ることができる。

もちろんこれ以外の方法によって合成されたものであっても良い。

この場合、一般式(1)におけるArが1, 2-置換フェニレン基(フタレート)のときは、価格が最も安価であり、そのうえこの硬化物は機械的特性も優れているところから、通常の硬化性組成物として使用する場合には適しているが、特に高級な光学材料としての使用は特色する傾向があるので適切なものとは言えない。

1, 3-置換フェニレン基(イソフタレート)の誘導体から得られる硬化物は、色収差が良好で、高級な光学材料、プラスチックレンズとして適している。

ジメタノール、1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 3-シクロヘキサジオール、p-キシレングリコール、スチレングリコール等の脂肪族又は芳香環を含んだジオールが挙げられる。この際、他の重合性単量体との溶解性を考えると、直鎖状の α , ω -ジオールよりも側鎖の付いたジオールが好ましく、このようなものとしては1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、2, 3-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 5-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジオール、1, 3-ヘキサジオール、1, 2-ヘキサジオール、2, 3-ヘキサジオール、2, 4-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、3, 4-ヘキサジオール等がある。

また炭素数3以上で、かつ水酸基3個以上のポリオールとしては、グリセリン、トリメチロール

1, 4-置換フェニレン基(テレフタレート)の誘導体から得られる硬化物は耐熱性に優れており、光学特性も優れているので高温で使用される光学材料として好ましい。

この場合反応させるジオールは、フェニレン基1モルに対し0.99モル以下、3価のポリオールでは0.5モル以下、好ましくは0.33モル以下、4価のポリオールでは0.33モル以下、好ましくは0.25モル以下を使用すれば良い。

一般にジオールを1モルに近づければ機械的特性は向上するが、オリゴマーの粘度が高くなるので目的により適宜選択しなければならない。また、3価以上のポリオールは曲げ強度などの機械的特性が向上するが、やはり粘度が高くなること、ゲル化の危険も増えるので注意が必要である。

このような炭素数が2~20からなるジオールとしては、エチルグリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサン

プロパン等の脂肪族3価アルコール；ペンタエリスリトール、ソルビトール等の脂肪族の4価以上のアルコール等が挙げられる。一般にグリコールの炭素鎖が長いときは耐衝撃性が向上し、短いときは屈折率が高くなる傾向がある。

このようにして得られたジアリルフタレート系オリゴマーはウイス(Wijs)法で測定したヨウ素価で表わした不飽和度が20より低いと硬化が不可能になるか、硬化のために非常に長時間要することになる。逆に100を越えるときは耐衝撃性が劣ることになるので、クリティカルな数値ではないが一般用としてはこの範囲のものがバランスのとれた範囲であり、広く利用できる。

一般式(1)の構造を持つジアリルフタレート系オリゴマー又はその構造式中のRにて示される2価の炭化水素残基の一部を3価以上のポリオールから誘導される3価の炭化水素残基で置換したオリゴマーは、多くの有機化合物とよく混合する性質を有し、単独で硬化させたときは極めて高い耐衝撃強度及び耐熱性を有する特長がある。

したがって、このジアリルフタレート系オリゴマーを使用目的に応じた配合比で、このオリゴマーと共重合可能な他のビニル系モノマーに混合することによって組成物を硬化させて得られる硬化物の耐衝撃性の向上、耐熱性の向上を図ることができる。

本発明の目的を達成するために用いられるジアリルフタレート系オリゴマーの使用量は10～90重量%、好ましくは20～90重量%の範囲である。ジアリルフタレート系オリゴマーの使用量が10重量%よりも少ない場合には、硬化して得られる硬化物の耐衝撃性及び耐熱性のうちのいずれかにおいて十分な効果が期待できない。

一般式(1)で表わされるジアリルフタレート系オリゴマーと共に使用できる該オリゴマーと共重合可能なビニル系モノマーは、単官能であっても多官能であってもよく、該オリゴマーと相溶性のあるものであれば特に制限はない。また、共重合可能なビニル系モノマーは二種類以上を混合して用いることも出来、混合割合にも制限はなく、

ニル(メタ)アクリレート、トリプロモフェニル(メタ)アクリレート、メトキシフェニル(メタ)アクリレート、シアノフェニル(メタ)アクリレート、ビフェニル(メタ)アクリレート、プロモベンジル(メタ)アクリレート等のアクリル酸芳香族エステル、フルオロメチル(メタ)アクリレート、クロロメチル(メタ)アクリレート、プロモエチル(メタ)アクリレート、トリクロロメチル(メタ)アクリレート等のハロアルキル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールエステル等の他、グリシジル(メタ)アクリレート、アルキルアミノ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルがある。また、 α -フルオロアクリル酸エステル、 α -シアノアクリル酸エステル等の α -置換アクリル酸エステル等がある。

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、または α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -クロルスチレン等の α -置換スチレン、フルオ

ロレンの比率を選択することができる。

このようなビニル系モノマーとしては、例えば、不飽和脂肪酸エステル、芳香族ビニル化合物、不飽和脂肪酸及びその誘導体、不飽和二塩基酸及びその誘導体、(メタ)アクリルニトリル等のシアン化ビニル化合物等が挙げられる。

不飽和脂肪酸エステルとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、(イソ)ボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、1-ナフチル(メタ)アクリレート、フルオロフェニル(メタ)アクリレート、クロロフェニル(メタ)アクリレート、プロモフェ

ロスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン等の核置換スチレンあるいはジアリルフタレート等がある。

不飽和脂肪酸及びその誘導体としては、(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジエチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類、(メタ)アクリル酸等がある。

不飽和二塩基酸及びその誘導体としては、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-メチルフェニルマレイミド、N-クロロフェニルマレイミド、N-カルボキシフェニルマレイミド等のN-置換マレイミド、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等がある。

上記単官能性のビニル系モノマーの他、一般式(1)で表わされるジアリルフタレート系オリゴマーと共重合し得るビニル系モノマーとしては、

架橋性多官能モノマーが挙げられる。例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジ(メタ)アクリレート、オリゴエステルジ(メタ)アクリレート、ポリブタジエンジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(ω -(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(ω -(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシ

シ)ジプロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(ω -(メタ)アクリロイルオキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン、ビス(4-(ω -(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシ)フェニル)メタン等のジ(メタ)アクリレートや、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルカーボネート、ジエチレングリコールジアリルカーボネート、ジビニルベンゼン、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド等の二官能性の架橋性モノマー、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルクロレンデート等の三官能性の架橋性モノマー、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートのごとき四官能性の架橋性モノマー等が挙げられる。

本発明の硬化性組成物はラジカル重合によって

硬化させることができる。

硬化に際して用いられるラジカル重合開始剤は、熱、マイクロ波、赤外線または紫外線によってラジカルを生成し得るものであればいずれのラジカル重合開始剤の使用も可能であり、硬化性組成物の目的、用途に応じて適宜選択することができる。

熱、マイクロ波、赤外線による重合に際して使用できるラジカル重合開始剤としては、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビスイソバレロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ系化合物、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、イソブチリルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、o-メチルベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド

類、2,4,4-トリメチルペンチル-2-ヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシド等のヒドロパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、トリス(t-ブチルパーオキシ)トリアジン等のジアシルパーオキシド類、1,1-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2,2-ジ(t-ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール類、t-ブチルパーオキシビバレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアセレート、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシトリメチルアジベート等のアルキルパーエステル類、ジイソプロピルパー

オキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、セ-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーカーボネート類が挙げられる。

紫外線による重合に際して使用できるラジカル重合開始剤としては、例えばアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾフェノン、メチル(o-ベンゾイル)ベンゾエート、1-フェニル1, 2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインオクチルエーテル、ベンジル、ベンジル

ジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ジアセチル等のカルボニル化合物、メチルアントラキノン、クロロアントラキノン、クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のアントラキノンまたはチオキサントン誘導体、ジフェニルジスルフィド、ジチオカーバメート等の硫黄化合物が挙げられる。

ラジカル重合開始剤の使用量は、ラジカル重合開始剤の種類、仕込モノマーの種類及び組成比により変化するので一概には決められないが、通常はモノマー成分に対して0.001~20モル%の範囲、好ましくは0.01~10モル%の範囲である。ラジカル重合開始剤の使用量が0.001モル%未満では、重合に長時間を要し、また20モル%を超える使用量では、経済的でないばかりか場合によっては重合中に発泡したり、重合によって得られる硬化物の分子量が著しく小さくなるために好ましくない。

本発明の硬化性組成物は、そのまま重合、硬化

しても良いし、目的によっては予備重合した後に重合、硬化することによって粘度の調整を図ったり重合時の収縮率を軽減することができる。

硬化性組成物の硬化に際しての重合温度及び重合時間については、使用するラジカル重合開始剤の種類及びその使用量により異なるため一概には規定できないが、重合温度については通常0~200℃の範囲が好ましく、重合時間については通常0.5~50時間の範囲が好ましい。

本発明の硬化性組成物は成形性に優れているばかりでなく、該硬化性組成物を硬化して得られる硬化物は、比較的屈折率が高く、耐熱性、耐衝撃性に優れているため、光学材料、コーティング材、封止材、塗料、接着剤等の産業分野、特に光学材料の分野に極めて有用である。

本発明のプラスチックレンズの作成は、例えば硬化性組成物をガラスモールド及びガスケットより組み立てられたレンズ用鋳型の中に注入し、加熱、紫外線の照射又はその他の活性エネルギー線

を照射し、硬化後脱型することによって簡単に行

なうことができる。

本発明のプラスチックレンズは、眼鏡、サングラス、光学顕微鏡、望遠鏡、カメラ等に好適に用いられる。

【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

なお、実施例及び比較例において得られた硬化物の諸物性は、下記の方法により測定した。

(1) 屈折率

アップレ折計(島津製作所製3L型)を用いて、20℃における屈折率を測定した。

(2) ガラス転移温度(T_g)

動的粘弾性測定装置(オリエンテック社製レオバイブロンDDV-II-E P型)を用いて、tan δのピーク(変曲点)を読み取ることによって、試料(厚さ0.1mm)のガラス転移温度とした。

(3) 耐衝撃性

中心厚が1.2mmの-2Dレンズを用いて、

FDA規格に従い、16.3gの鋼球を127cmの高さより自然落下させ鋼球落球試験を行ない、変化のないものを○、ヒビが入るか割れるものを×とした。

(4) 吸水率

JIS-K-7209の試験片を用い、50℃で5日間減圧乾燥させたサンプルを100℃の水中に2時間浸漬した際の重量増加の割合を乾燥重量を基準にして示した。

(5) 成形性

フチ厚25mmの厚さの厚みのレンズを成形したとき、反応が激しく暴走して成形できないもの及び脱型が著しく困難であったものを×とした。

《ジアリルフタレート系オリゴマーの製造法》

(合成例1)

蒸留装置の付いた1ℓ三ツ口フラスコにジアリルテレフタレート(DAT)を400g、ジアリルイソフタレート(DIP)200g、1,3-ブタンジオール109.8g(0.44倍モル)、ジブチル錫オキサイド0.3gを仕込んで

窒素気流下で180℃に加熱し、生成してくるアリアルアルコールを留去した。アリアルアルコールが120g程度留出したところで、反応系内を50mmHgまで減圧にし、アリアルアルコールの留出速度をはやめた。理論量のアリアルアルコールが留出した後、更に1時間加熱を続けた。この後減圧にし、未反応のDATとDIPを留去した後、GPCで測定し、 $M_n=1030$ 、 $M_w=2360$ 、ヨウ素価83のジアリルテレフタレート系オリゴマー570gを得た。

実施例1, 2にはこのオリゴマー(A)を使用した。

(合成例2)

仕込原料としてジアリルイソフタレート600g及びビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加体192.7g(0.25倍モル)を用いた以外は合成例1と同様の方法でジアリルイソフタレート系オリゴマー580gを得た。GPCで測定したところ $M_n=1200$ 、 $M_w=2850$ 、またヨウ素価は81であった。

実施例3, 4にはこのオリゴマー(B)を使用した。

(合成例3)

仕込原料としてジアリルフタレート600g及びプロピレングリコール46.4g(0.25倍モル)及び1,1,1-トリメチロールプロパン32.7g(0.1倍モル)を用いた以外は合成例1と同様の方法でジアリルフタレート系オリゴマー565gを得た。GPCで測定したところ $M_n=1990$ 、 $M_w=3580$ 、またヨウ素価は79であった。実施例5, 6にはこのオリゴマー(C)を使用した。

(合成例4)

仕込原料としてジアリルイソフタレート300g、ジアリルテレフタレート300g及びペンタエリスリトール66.3g(0.2倍モル)を用いた以外は合成例1と同様の方法でジアリルテレフタレート系オリゴマー520gを得た。GPCで測定したところ $M_n=1950$ 、 $M_w=3400$ 、またヨウ素価は80であった。実施例7, 8

にはこのオリゴマー(D)を使用した。

(実施例1)

前記合成例1において得られたオリゴマー(A)90gにジエチレングリコールビスアリルカーボネート(CR-39)10gを加え、混合した後にラジカル重合開始剤としてジイソプロピルパーオキシジカーボネート4gを溶解させて、硬化性組成物を得た。この硬化性組成物を50mmφ×3mm厚のガラス製モールドに注入し、35℃で5時間加熱した後、10℃/時で80℃まで昇温し、80℃で2時間保持して加熱硬化させた。脱型後100℃で2時間のアニーリングを行ない、板状の硬化物を得た。得られた硬化物は均一で無色透明な樹脂であった。

硬化物の各物性値を第1表に示した。

(実施例2~8、比較例1~4)

オリゴマー、モノマー、開始剤の成分量を第1表のように変えた以外は実施例1とすべて同様に行ない、硬化物を得た。

硬化物の各物性値を第1表に示した。

第 1 表

	配合 (重量%)									重合開始剤		屈折率	T _g (℃)	耐衝撃性	吸水率 (%)	成形性
	オリゴマー		モノマー							種類	量(phr)					
	種類	量	CR	AB	BZ	XI	K4	DIP	BZF							
実施例 1	(A)	90	10	--	--	--	--	--	--	IPP	4	1.558	150	○	0.56	○
2		60	15	5	20	--	--	--	--	"	4	1.555	124	○	0.68	○
3	(B)	90	10	--	--	--	--	--	--	"	4	1.562	164	○	0.52	○
4		60	15	5	20	--	--	--	--	"	4	1.557	141	○	0.64	○
5	(C)	70	15	15	--	--	--	--	--	"	4	1.549	137	○	0.65	○
6		50	15	15	20	--	--	--	--	"	4	1.550	119	○	0.71	○
7	(D)	70	15	15	--	--	--	--	--	"	4	1.545	130	○	0.66	○
8		50	15	15	20	--	--	--	--	"	4	1.548	118	○	0.72	○
比較例 1	--		15	5	20	--	--	60	--	"	4	1.557	132	×	0.67	×
2	--		100	--	--	--	--	--	--	"	4	1.498	90	×	1.05	○
3	--		--	--	--	46.5	53.5	--	--	BL	0.05	1.615	59	○	0.91	×
4	--		--	--	--	--	--	50	50	IPP	4	1.569	159	×	0.65	○

略号

オリゴマー A, B, C, D …… 各合成例 1, 2,

3, 4 に示した。

CR …… ジエチレングリコールビスアリアルカーボ
ネート

AB …… アリアルベンゾエート

BZ …… ベンジルメタクリレート

XI …… メタキシリレンジイソシアネート

K4 …… ベンタエリスリトールテトラチオグリコ
レート

DIP …… ジアリルイソフタレート

BZF …… ジベンジルフマレート

IPP …… ジイソプロピルパーオキシジカーボネート

BL …… ジブチルチンジラウレート

[発明の効果]

本発明の硬化性組成物は、比較的高屈折率でありながら成形が極めて容易であるという点を最大の特徴とし、しかもその硬化物は低吸水性かつガラス転移温度が高く、耐衝撃性にも優れた極めて

バランスのよい性能を有する合成樹脂である。

特許出願人 昭和電工株式会社

代理人 弁護士 菊地 精一